

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра квантовой механики  
Направление «физика»



«Исследование электронной структуры кластеров кристалла  
 $CaNb_2O_6$  методом потенциала внедрения»

Магистерская диссертация студента  
Федоровой Василисы Александровны

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., проф. Абаренков И.В.

Рецензент:  
к.ф.-м.н., с.н.с. ПИЯФ, Сорокин А.О.

Санкт-Петербург

2017

## Оглавление

Введение . . . . .	3
Глава 1. Обзор . . . . .	4
1.1. Некоторые применяемые в ФТТ приближения . . . . .	4
Глава 2. Кристалл $CaNb_2O_6$ . . . . .	6
2.1. Геометрия $CaNb_2O_6$ . . . . .	6
2.1.1. Строительные блоки . . . . .	7
2.2. Кластер в поле потенциала внедрения . . . . .	8
2.2.1. $\hat{V}_{emb}^{(far)}$ и кулоновский потенциал идеального кристалла . . . . .	9
2.3. Расчет электронной структуры кластера . . . . .	10
2.4. Орбитали, локализованные на строительном блоке . . . . .	11
2.5. Орбитали связи . . . . .	12
2.6. Гибридизация . . . . .	13
Глава 3. Результаты . . . . .	16
3.1. Расчет и анализ электронной структуры кластера . . . . .	16
3.2. Гибридные орбитали $Nb$ . Сравнение с идеальными . . . . .	18
Заключение . . . . .	21
Список литературы . . . . .	22

## Введение

Ниобат кальция, как чистый, так и легированный f-элементами, обладает фотолюминесцентными свойствами [1],[2], что позволяет применять его в твёрдотельных лазерах. Кроме того  $CaNb_2O_6$  интересен в плане хранения радиоактивных отходов[3].

В данной работе изучалась электронная структура кристалла  $CaNb_2O_6$  методом потенциала внедрения с помощью уравнений Хартри-Фока, в отличие от других теоретических расчетов электронной структуры  $CaNb_2O_6$ , которые проводились методом DFT[4]. В рамках этой работы изучался идеальный кристалл, однако в дальнейшем планируется, используя метод потенциала внедрения и результаты, полученные для идеального кристалла, также изучить кристалл  $CaNb_2O_6$  с дефектом.

# Глава 1

## Обзор

### 1.1. Некоторые применяемые в ФТТ приближения

Реальный кристалл – это система с очень большим числом частиц, в связи с этим не представляется возможным решить для него уравнение Шредингера. Поэтому в физике твёрдого тела используются ряд приближений, например:

#### 1. Идеальный периодический кристалл

Реальный кристалл всегда конечен, а значит заведомо не может обладать трансляционной симметрией. Вместо реального кристалла рассматривается идеальный кристалл, обладающий трансляционной симметрией (бесконечный или конечный, но с граничными условиями Борна-Кармана).

#### 2. Одноэлектронное приближение

Состояние квантовой системы из  $N$  частиц описывается одной функцией от  $3N$  переменных. Если бы переменные разделялись, то задача стала бы гораздо проще. Разделению электронных переменных в гамильтониане препятствует оператор межэлектронного взаимодействия. Поэтому удобно приближенно считать, что каждый электрон движется в усреднённом поле других электронов и неподвижных ядер.

#### 3. DFT (Метод функционала плотности)[5],[6]

В основе этого метода лежит теорема о том, что плотность частиц основного состояния однозначно определяет его волновую функцию. Значит, вместо рассмотрения многоэлектронной функции, зависящей от  $3N$  переменных, можно перейти к плотности, зависящей лишь от 3 переменных.

Основная проблема этого метода заключается в том, что неизвестны точные выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии, поэтому большинство реализаций этого метода - полуэмпирические.

#### 4. Псевдопотенциал[7]

Метод псевдопотенциала позволяет исключить хорошо локализованные остовные электроны из расчета путём введения добавочного эффективного потенциала. Этот

метод приводит к сглаженным в остальной области валентным орбиталям, что позволяет их хорошо описывать гораздо меньшим числом базисных функций.

Представления о псевдопотенциале развивались в течение многих лет, подвергались влиянию других идей, так что современное определение этого понятия несколько отличается от впервые предложенного Филлипсом и Клейнманом в 1959 [8].

## 5. кластерный подход

В этом методе выделяется относительно небольшая часть кристалла – так называемый кластер. В рамках этого метода можно выделить два основных подхода:

### 5.1 расчёт изолированного кластера

Если кластер выбран достаточно большим, то можно ожидать, что электронная структура кристалла может быть приближенно получена из электронной структуры изолированного кластера.

### 5.2 расчёт внедренного кластера

Кластер рассматривается не изолированным, а внедрённым в поле кристаллического окружения.

#### 5.2.1 гибридный метод QM/MM [9]

Система разбивается на две подсистемы, одна из которых – кластер – рассматривается квантово-механически, а другая – с точки зрения классической молекулярной механики.

#### 5.2.2 метод потенциала внедрения [10],[11],[12],[13]

В рамках этого подхода расчёт электронной структуры кристалла сводится к расчету кластера в поле потенциала внедрения – такого потенциала, состояние кластера в котором совпадает с состоянием кластера в кристалле.

Достоинством кластерного метода является то, что он позволяет рассчитывать не только идеальные кристаллы, но также и кристаллы с дефектом (при этом рассматривается кластер, содержащий дефект).

## Глава 2

Кристалл  $CaNb_2O_6$ 2.1. Геометрия  $CaNb_2O_6$ 

Кристалл  $CaNb_2O_6$  содержит кислороды трёх разных типов, различающиеся ближайшими соседями. Кислород, который мы обозначим как  $O_1$ , имеет в качестве соседей  $1Nb$  и  $2Ca$ ;  $O_2$  соседствует с  $2Nb$  и  $1Ca$ ;  $O_3$  – с  $3Nb$ . В таблице 2.1 приведены расстояния от соответствующего кислорода до ближайших соседей.

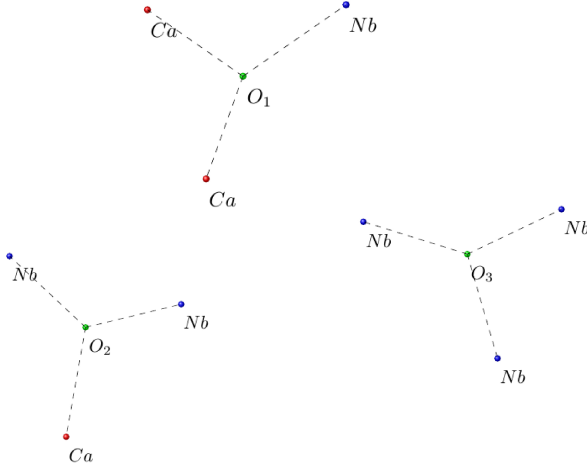


Таблица 2.1. Расстояния в ангстремах от соответствующего кислорода до ближайших соседей

$O_1$		$O_2$		$O_3$	
$Nb$	1.7730	$Nb$	1.9179	$Nb$	1.9468
$Ca$	2.3523	$Nb$	2.0637	$Nb$	2.0768
$Ca$	2.4278	$Ca$	2.3199	$Nb$	2.3415

Примитивная ячейка  $CaNb_2O_6$  имеет вид параллелепипеда, сильно вытянутого в одном из направлений. (пространственная группа  $Pbcn$  с параметрами решетки  $a = 14.926\text{\AA}$ ,  $b = 5.752\text{\AA}$ ,  $c = 5.204\text{\AA}$  [14]) Примитивная ячейка (см. рис. 2.1) содержит 36 атомов:  $4Ca$ ,  $8Nb$ ,  $24O$ . При этом  $24O = 8O_1 + 8O_2 + 8O_3$ .

### 2.1.1. Строительные блоки

В случае кристаллов со сложной геометрией, элементарная ячейка которого содержит большое число атомов, бывает удобнее воспроизводить кристалл не с помощью элементарной ячейки, а используя строительные блоки, которые могут содержать гораздо меньшее число атомов.

Хотя для каждого кристалла существует бесконечно много элементарных ячеек, кристалл воспроизводится с помощью трансляций одной из них (любой). Строительных блоков же может использоваться одновременно несколько и, кроме того, помимо трансляций нужно также применять операции поворота. Ещё одно отличие заключается в том, что элементарная ячейка содержит атомы целиком, тогда как граничные атомы строительного блока принадлежат сразу нескольким блокам, а значит каждому из них принадлежит только часть этого атома.

В частности, кристалл  $CaNb_2O_6$  можно построить из 6 строительных блоков, каждый из которых содержит 4 атома: кислород внутри и 3 его ближайших соседа на границе.

Всякий строительный блок кристалла может быть приведён к стандартной позиции с помощью следующего алгоритма:

1. Выбираем атом кислорода; смещаем кристалл так, чтобы кислород оказался в начале координат.
2. Поворачиваем кристалл так, чтобы ось  $z$  была направлена на ближайший к данному кислороду катион.
3. Поворачиваем кристалл вокруг оси  $z$  так, чтобы следующий ближайший к данному кислороду катион лежал в плоскости  $(xz)$  и имел положительную  $x$  координату.

Применяя указанный алгоритм ко всем кислородам элементарной ячейки, можно увидеть, что всего имеется 6 различных строительных блоков. Эти строительные блоки можно разделить на три группы, по типу кислорода, который этот блок содержит. При этом каждая группа содержит 2 блока, отличающиеся друг от друга лишь инвертированием. Координаты атомов строительных блоков в стандартной позиции (один блок из каждой группы) приведены в таблице 2.2.

Чтобы понять, к какому числу строительных блоков принадлежит каждый катион, рассмотрим супер-ячейку состоящую из 27 примитивных ячеек (одна центральная и 26 соседних). Для каждого из кислородов супер-ячейки вычисляем расстояния до остальных

Таблица 2.2. Строительные блоки в стандартной позиции (координаты в а.е)

O1				O2				O3			
atom	x	y	z	atom	x	y	z	atom	x	y	z
O	0.00	0.00	0.00	O	0.00	0.00	0.00	O	0.00	0.00	0.00
Nb	0.00	0.00	3.35	Nb	0.00	0.00	3.62	Nb	0.00	0.00	3.68
Ca	4.10	0.00	-1.71	Nb	3.55	0.00	-1.62	Nb	2.81	0.00	-2.74
Ca	-2.38	1.50	-3.62	Ca	-2.98	1.76	-2.69	Nb	-3.46	0.87	-2.62

атомов супер-ячейки и записываем номера трёх ближайших к нему. После этого рассматриваем каждый катион центральной примитивной ячейки и считаем, сколько раз его номер входит в составленный список. Это число и есть количество строительных блоков, которым принадлежит данный катион. Для каждого катиона, и  $Ca$ , и  $Nb$ , это число равно 6. В предположении, что катион делится равномерно между строительными блоками, получаем, что блок  $O_1$  представляет из себя  $Ca_{2/6}Nb_{1/6}O$ ,  $O_2 - Ca_{1/6}Nb_{2/6}O$ ,  $O_3 - Nb_{3/6}O$ .

Таким образом стехиометрическим будет блок  $O_2$ , а также кластер, состоящий из блоков  $O_1$  и  $O_3$ . Значит, любой стехиометрический кластер состоит из одинакового числа блоков  $O_1$  и  $O_3$  и произвольного числа блоков  $O_2$ .

## 2.2. Кластер в поле потенциала внедрения

$CaNb_2O_6$  – ионно-ковалентный кристалл, а значит, в отличие от металлов, его электронная плотность неплохо локализована. Поэтому, как будет показано дальше, электронную плотность кристалла можно рассматривать как объединение электронных плотностей отдельных строительных блоков.

В данной работе кластер выбирается как объединение строительных блоков. У такого выбора есть несколько достоинств: мы автоматически получаем систему с заполненными электронными оболочками и, не делая дополнительных предположений, знаем количество занятых орбиталей.

Для того, чтобы электронная структура кластера соответствовала кристаллу, желательно рассматривать стехиометрические кластеры. Кроме того, чтобы можно было изучать электронную структуру кристалла на сравнительно небольших кластерах, кластер рассматривается не изолированным, а помещенным в поле потенциала внедрения. По-



тенциал внедрения создают строительные блоки, не принадлежащие рассматриваемому кластеру. Хотя каждый блок состоит из кислорода и трёх дробных катионов, все катионы кристаллического окружения кластера, за исключением граничных, будут входить в потенциал внедрения целиком. Поэтому удобно разделить потенциал внедрения на две части: потенциал ближнего и дальнего окружения.

$$\hat{V}_{emb} = \hat{V}_{emb}^{(far)} + \hat{V}_{emb}^{(near)} \quad (2.1)$$

$\hat{V}_{emb}^{(far)}$  – потенциал дальнего окружения – потенциал, создаваемый всеми ионами кристалла внешними относительно рассматриваемого кластера. В случае ионно-ковалентных кристаллов хорошее приближение для такого потенциала – кулоновский потенциал точечных ионов.

$\hat{V}_{emb}^{(near)}$  – потенциал ближнего окружения – его создают те части граничных ионов, которые не принадлежат рассматриваемому кластеру.

### 2.2.1. $\hat{V}_{emb}^{(far)}$ и кулоновский потенциал идеального кристалла

В данной работе для вычисления  $\hat{V}_{emb}^{(far)}$  использовалось приближение точечных ионов. В таком случае  $V_{emb}^{(far)}$  отличается от кулоновского потенциала идеального кристалла лишь конечным числом слагаемых.

Идеальный кристалл представляет собой решетку Браве с базисом:  $\mathbf{a}_{1,2,3}$  – вектора трансляции;  $\boldsymbol{\rho}_j, e_j$  – координаты атомов и их заряды в ячейке. Электростатический потенциал, создаваемый точечными зарядами кристалла, представляет собой сумму по всем ячейкам и атомам в ячейке:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k,j} \frac{e_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\rho}_j|}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{R}_k = k_1 \mathbf{a}_1 + k_2 \mathbf{a}_2 + k_3 \mathbf{a}_3, \quad k_i \in \mathbf{Z}$$

Ряд в уравнении (2.2), вообще говоря, расходится. Существуют различные способы его регуляризация. Один из способов был предложен Маделунгом [15], он заключается в том, что атомы кристалла группируются специальным образом и суммирование происходит по этой группе атомов, при этом группа атомов выбирается так, чтобы обеспечить быструю сходимость. Очевидно, что выбор такой группы атомов неоднозначен.

Следующая регуляризация была предложена Эвальдом [16], в ней ряд (2.2) преобразуется к сумме двух абсолютно сходящихся рядов по прямой и обратной решетке.

$$V(\mathbf{r}) = V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r}),$$

$$V_1(\mathbf{r}) = \sum_{k,j} e_j \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\rho}_j|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\rho}_j|}$$

$$V_2(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m,j} \frac{e_j}{g_m^2} \exp\left(i(\mathbf{g}_m, \mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_j) - \frac{g_m^2}{4\eta^2}\right)$$

где  $\eta$  – произвольный положительный параметр,  $\mathbf{g}_m = 2\pi(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3)$  – вектор обратной решетки,  $\Omega$  – объём элементарной ячейки.

Главный недостаток этого метода в том, что он применим только для идеальных кристаллов без дефектов.

В данной работе использовался подход, предложенный Абаренковым И.В. [17]. В этом методе суммирование ведётся по ячейке с добавочными зарядами, такими что в ячейке оказываются обнулены первые  $l$  мультипольных моментов ( $l$  – любое наперед заданное число, для сходимости ряда  $l \geq 2$ ). Чем больше моментов обнулено, тем быстрее сходимость ряда. При этом при трансляции данной ячейки на все вектора исходной решетки воспроизводится кристалл. При конечном же числе трансляций добавочные заряды остаются лишь в приграничном слое, внутри – сокращаются. Данный подход позволяет вычислить электростатический потенциал идеального кристалла с любой наперёд заданной точностью.

### 2.3. Расчет электронной структуры кластера

Кластер, являющийся объединением строительных блоков, – система с заполненными электронными оболочками, значит для него будет работать однодетерминантное приближение. В рамках однодетерминантного приближения методом самосогласования решаются уравнения Хартри-Фока для выбранного кластера в поле потенциала внедрения.

Оператор Фока:

$$\hat{F} = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{J}(\mathbf{r}) - \hat{K}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{emb} \quad (2.3)$$

где

$\hat{h}$  – одночастичная составляющая гамильтониана свободного кластера

$\hat{J}$  – кулоновский оператор

$\hat{K}$  – обменный оператор

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\Delta - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}$$

$$\begin{aligned}\hat{J}(\mathbf{r}) &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ \hat{K}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= 2 \sum_{p=1}^{N_{occ}} \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_p^*(\mathbf{r}')\end{aligned}$$

Уравнения Хартри-Фока:

$$\hat{F}\Psi_k = \epsilon_k \Psi_k, \quad (2.4)$$

$\Psi_k$  – канонические орбитали (собственные функции оператора Фока).

$$\Psi_k = \sum_i C_{ki} \chi_i,$$

здесь  $\chi_i$  – базисные функции кластера.

## 2.4. Орбитали, локализованные на строительном блоке

Канонические орбитали являются делокализованными. Для анализа электронной структуры часто бывает удобнее использовать локализованные неканонические орбитали.

Таблица 2.3. Бейдеровские заряды  $q$  и атомные заселённости  $n_{el}$  в  $CaNb_2O_6$

atom	$O_1$	$O_2$	$O_3$	$Nb$	$Ca$
$q$	-1.01	-1.10	-1.04	2.25	1.8
$n_{el}$	7.01	7.10	7.04	2.75	0.2

Как видно из таблицы 2.3 основная часть электронной плотности сосредоточена в окрестности кислородных атомов. Поэтому для понимания того, как распределена электронная плотность по строительным блокам, для начала находим такие неканонические занятые орбитали, которые имеют наибольшую проекцию на базис кислорода.

Для этого рассматриваем оператор проектирования на базис кислорода

$$\hat{P}_n = \sum_{i,j \in O_n} |\chi_i\rangle \{S_{(O)}^{-1}\}_{ij} \langle \chi_j|,$$

здесь  $\{S_{(O)}\}_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$  – матрица интегралов перекрывания базисных функций кислорода  $O_n$ .

Строим матрицу оператора проектирования в базисе занятых канонических орбиталей

$$\{P_n\}_{lk} = \langle \Psi_l | \hat{P}_n | \Psi_k \rangle$$

И решаем задачу на собственные значения

$$P_n \vec{D}_{nk} = \lambda_{nk} \vec{D}_{nk} \quad (2.5)$$

Компоненты векторов, отвечающих наибольшим собственным числам, являются коэффициентами разложения по занятым орбиталям искомым локализованным орбиталям.

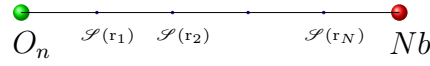
$$\Phi_{nl} = \sum_k D_{nlk} \Psi_k = \sum_m \tilde{C}_{nlm} \chi_m,$$

## 2.5. Орбитали связи

Для дальнейшего анализа электронной структуры в каждом блоке найдём направленные локализованные орбитали – орбитали связи, т.е. неканонические молекулярные орбитали, локализованные в области, занимаемой двумя атомами, образующими связь.

Будем искать такие линейные комбинации локализованных на данном строительном блоке орбиталей –  $\Phi_{nk}$ , которые имеют наибольшую проекцию на связь.

Для этого вводится дополнительный grid-базис, а именно – на каждой связи равномерно размещаются хорошо локализованные гауссовы функции –  $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ .



Оператор проектирования на связь (на пространство  $\mathcal{S}$ -функций) :

$$\hat{P} = \sum_{i,j} |\mathcal{S}_i\rangle \{S^{-1}\}_{ij} \langle \mathcal{S}_j|, \quad (2.6)$$

$$S_{ij} = \langle \mathcal{S}_i | \mathcal{S}_j \rangle = \int \mathcal{S}_i^*(\mathbf{r}) \mathcal{S}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Матрица оператора проектирования в базисе локализованных на данном блоке орбиталей:

$$\{P\}_{lk} = \langle \Phi_{nl} | \hat{P} | \Phi_{nk} \rangle$$

Решается задача на собственные значения и находится вектор, отвечающий наибольшему собственному значению. Для удобства дальнейшей работы он выбирается единичной нормы.

$$P \vec{D}_{nk} = \lambda_{nk} \vec{D}_{nk}$$

Его компоненты являются коэффициентами разложения по локализованным орбиталям искомой орбитали связи.

$$\varphi_{nl} = \sum_k D_{nlk} \Phi_{nk} = \sum_m \tilde{C}_{nlm} \chi_m, \quad (2.7)$$

При этом при построении орбитали связи надо учитывать её симметрию. Так если это  $\sigma$ -орбиталь, то в качестве grid-базиса надо использовать  $s$ -гауссовы функции, тогда как для  $\pi$ -орбитали это должны быть  $p$ -функции ортогональные направлению связи.

## 2.6. Гибридизация

Для проверки адекватности полученных результатов можно сравнить гибридизацию ниобиевых орбиталей с гибридизацией при идеальной геометрии.

Рассмотрим идеальную геометрию, а именно – атом ниобия в начале координат и шесть соседей, расположенных вдоль декартовых осей на одинаковом расстоянии от начала координат. Для описания  $\sigma$ -связей ниобия надо построить шесть эквивалентных гибридных  $spd$ -орбиталей, направленных вдоль декартовых осей в прямом и обратном направлениях.

Рассмотрим семь следующих нормированных на единицу орбиталей:

$$\varphi_s(\mathbf{r}) = f_s(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\varphi_{px}(\mathbf{r}) = f_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$\varphi_{py}(\mathbf{r}) = f_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

$$\varphi_{pz}(\mathbf{r}) = f_p(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$\varphi_{dx}(\mathbf{r}) = f_d(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{2x^2 - y^2 - z^2}{r^2}$$

$$\varphi_{dy}(\mathbf{r}) = f_d(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{-x^2 + 2y^2 - z^2}{r^2}$$

$$\varphi_{dz}(\mathbf{r}) = f_d(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{-x^2 - y^2 + 2z^2}{r^2}$$

Здесь  $f_s(r)$ ,  $f_p(r)$ ,  $f_d(r)$  есть нормированные на единицу вещественные функции радиальной переменной.

Среди построенных семи орбиталей только шесть линейно независимых, так как имеет место следующее уравнение

$$\varphi_{dx}(r) + \varphi_{dy}(r) + \varphi_{dz}(r) = 0$$

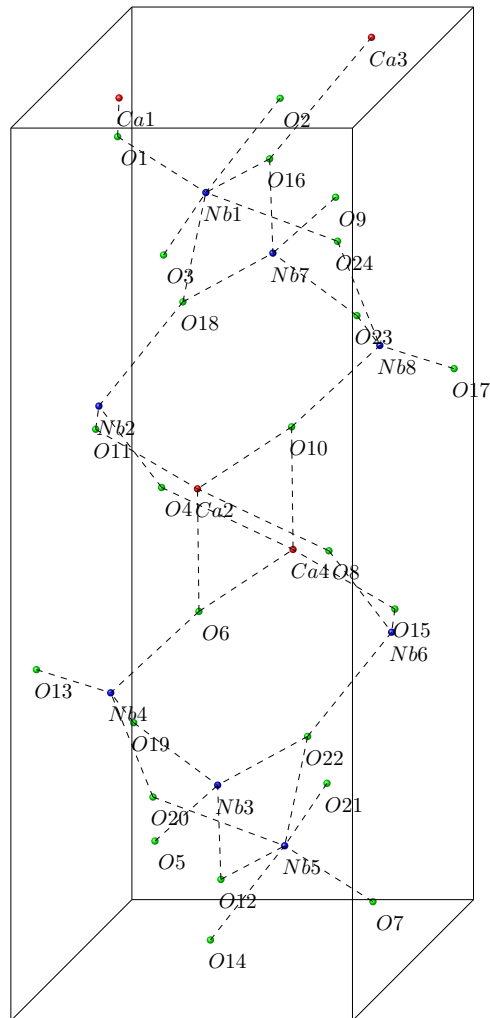
Построим из них шесть эквивалентных ортонормированных орбиталей

$$\begin{aligned} \psi_{+x} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dx} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{px} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \\ \psi_{-x} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dx} - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{px} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \\ \psi_{+y} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dy} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{py} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \\ \psi_{-y} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dy} - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{py} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \\ \psi_{+z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dz} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \\ \psi_{-z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{dz} - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_s \end{aligned} \tag{2.8}$$

Кроме использованных  $d$  орбиталей имеются еще три

$$\begin{aligned} \varphi_{xy}(\mathbf{r}) &= f_d(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \\ \varphi_{xz}(\mathbf{r}) &= f_d(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \\ \varphi_{yz}(\mathbf{r}) &= f_d(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \end{aligned} \tag{2.9}$$

Линейные комбинации орбиталей  $\varphi_{xy}$  и  $\varphi_{xz}$  можно использовать для построения орбитали  $\pi$ -связи с атомом, расположенным на оси  $x$ .

Рис. 2.1. Элементарная ячейка  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 

## Глава 3

### Результаты

#### 3.1. Расчет и анализ электронной структуры кластера

Чтобы изучать кристалл с помощью рассмотрения кластера в поле потенциала внедрения, выбранный кластер должен содержать все атомы элементарной ячейки, кроме того, как уже говорилось ранее, выбранный кластер должен являться объединением строительных блоков. Простейший кластер, удовлетворяющий этим условиям, представляет из себя объединение всех строительных блоков, отвечающих кислородам элементарной ячейки. Такой кластер содержит по 8 строительных блоков каждого типа –  $O_1, O_2, O_3$ , а значит, что немаловажно, он стехиометрический. Этот кластер содержит всего 58 атомов: все атомы элементарной ячейки и кроме того те катионы, которые хотя и не принадлежат элементарной ячейке, являются одним из ближайших соседей какого-либо кислорода элементарной ячейки.

В данной работе использовалось приближение ЕСР. Непосредственно в расчет входили только валентные электроны атомов (2 электрона для  $O$ , 5 для  $Nb$  и 2 для  $Ca$ ).

При построении потенциала внедрения для  $\hat{V}_{emb}^{(near)}$  использовалась простейшая аппроксимация точечным зарядом на ядре граничного атома. Кроме того, предполагалось равномерное распределение электронной плотности граничного катиона по строительным блокам.

Для данного кластера в поле потенциала внедрения были решены уравнение Хартри-Фока. График получившейся спектральной плотности представлен на рис.3.1.

После этого для каждого строительного блока кластера были найдены неканонические орбитали, локализованные на нём. При решении задачи на собственные значения (2.5) для всех строительных блоков получалось, что имеется 4 наибольших собственных числа близких к 1, остальные собственные значения значительно меньше. Значит мы имеем по 4 локализованные орбитали на каждом блоке.

В таблице 3.1 приведены средние значения малликоновских заселённостей от локализованных орбиталей  $\Phi_k$  на атомах строительного блока и суммарная заселённость на атомах, не принадлежащих строительному блоку –  $\Delta$ . Как видно, значение  $\Delta$  мало, значит орбитали хорошо локализованы.



Рис. 3.1. Спектральная плотность кластера

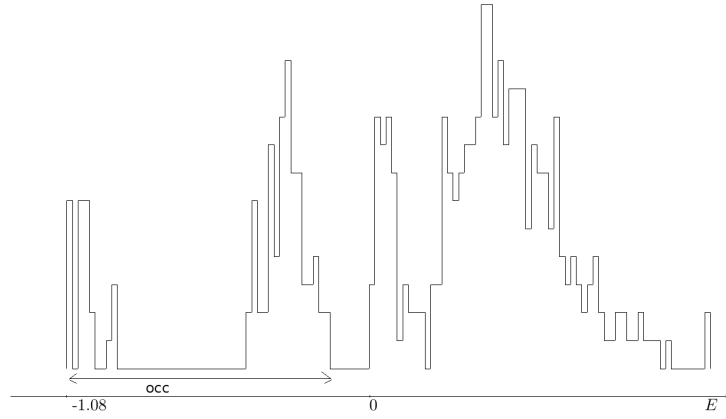


Таблица 3.1. Средние значения маллиеновских заселённостей на строительных блоках

$O_1$		$O_2$		$O_3$	
atom	q	atom	q	atom	q
$O_1$	7.02	$O_2$	7.20	$O_3$	7.14
Nb	0.94	Nb	0.53	Nb	0.51
Ca	0.00	Nb	0.26	Nb	0.28
Ca	0.07	Ca	0.03	Nb	0.15
$\Delta$	-0.03	$\Delta$	-0.02	$\Delta$	-0.07
sum	8.00	sum	8.00	sum	8.00

Из полученных локализованных орбиталей пытаемся получить направленные орбитали. В каждом строительном блоке есть 3 направления предполагаемых связей – от кислорода к граничным катионам.

Для начала размещаем  $s$ -grid базис вдоль линии, соединяющий кислород с катионом  $a$  и находим орбиталь  $\varphi$  (см. уравнение (2.7)). Теперь надо проверить, действительно ли мы нашли направленную орбиталь. Для этого смотрим на маллиеновские заселённости от этой орбитали. Направленной орбиталь можно считать только в том случае, если заселённость на катионе  $a$  больше, чем на других.

Как видно из таблицы 3.2 для строительного блока  $O_1$  имеется только одна  $\sigma$ -орбиталь связи; для  $O_2$  – две; для  $O_3$  – три. Все они соответствуют направлениям  $O-Nb$ .

Далее используем  $p$ -grid базис. Как видно из таблицы 3.3, для  $O_1$  имеется две направ-

Таблица 3.2. Маллиеновские заселённости орбиталей, полученных с помощью  $s$ -grid базиса вдоль направлений 1,2,3

	$O_1$	Nb	Ca	Ca	$\Delta$	$O_2$	Nb	Nb	Ca	$\Delta$	$O_3$	Nb	Nb	Nb	$\Delta$
1	1.57	0.52	-0.09	-0.03	0.02	1.77	0.28	-0.02	-0.04	0.00	1.67	0.37	-0.02	-0.02	-0.00
2	1.82	0.12	0.05	0.01	-0.01	1.78	-0.01	0.27	-0.04	0.00	1.78	-0.01	0.25	-0.00	-0.02
3	1.85	0.05	0.05	0.10	-0.04	1.89	0.01	0.03	0.07	-0.00	1.82	0.04	0.01	0.14	-0.01

ленные на  $Nb$   $\pi$ -орбитали.

Таблица 3.3. Маллиkenовские заселённости орбиталей, полученных с помощью  $p$ -grid базиса вдоль направлений 1,2,3

	$O_1$	$Nb$	$Ca$	$Ca$	$\Delta$
1	1.720	0.263	0.026	0.007	-0.016
2	1.725	0.271	0.001	0.040	-0.037
3	1.723	0.285	-0.003	0.004	-0.010

а) Проектор на  $p_x$

	$O_1$	$Nb$	$Ca$	$Ca$	$\Delta$
1	1.735	0.276	-0.000	0.016	-0.026
2	1.672	0.311	-0.013	0.021	0.009
3	1.698	0.261	0.054	-0.010	-0.004

б) Проектор на  $p_y$

Применение проектора на  $p$ -функции для строительных блоков  $O_2$  и  $O_3$  не приводит к получению новых направленных орбиталей.

Рассматривая оставшиеся орбитали строительных блоков, как ортогональное дополнение к найденным направленным орбиталям в пространстве локализованных орбиталей  $\{\Phi_{nk}\}_{k=1}^4$ , видим (см. таблицу 3.4), что эти орбитали ненаправленные.

Таблица 3.4. Маллиkenовские заселённости ненаправленных орбиталей

	$O$	$Nb$	$Ca$	$Ca$	$\Delta$
$O_1$	1.953	-0.059	0.048	0.085	-0.028
$O_2$	3.668	0.110	0.097	0.178	-0.054
$O_3$	1.803	0.082	0.105	0.032	-0.022

Если спроектировать полученные локализованные орбитали на базис соответствующего блока

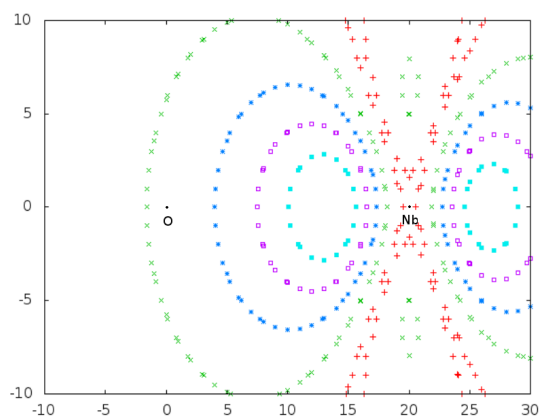
$$\hat{P}_n = \sum_{i,j \in block_n} |\chi_i\rangle \{S^{-1}\}_{ij} \langle \chi_j|$$

$$\Phi_{n,k}^{(1)} = \hat{P}_n \Phi_{n,k}$$

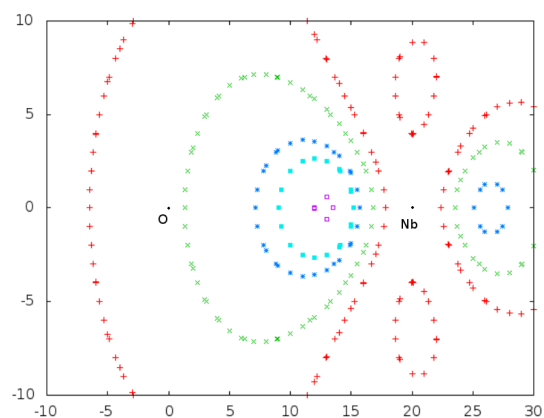
то наименьшее значение нормы – 0.98. Следовательно нормированные на 1 орбитали строительного блока  $\Phi_{nk}^{(2)} = C_{nk} \Phi_{nk}^{(1)}$  будут хорошим приближением к неканоническим орбиталям кластера. А значит можно рассматривать электронную плотность кристалла, как объединение электронных плотностей отдельных строительных блоков.

### 3.2. Гибридные орбитали $Nb$ . Сравнение с идеальными

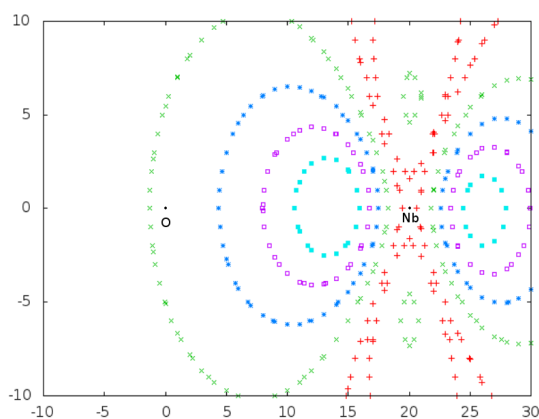
Как видно из рисунков 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 несмотря на то, что реальная геометрия кластера “ $Nb + 6O$ ” сильно отличается от идеальной, орбитали качественно похожи.



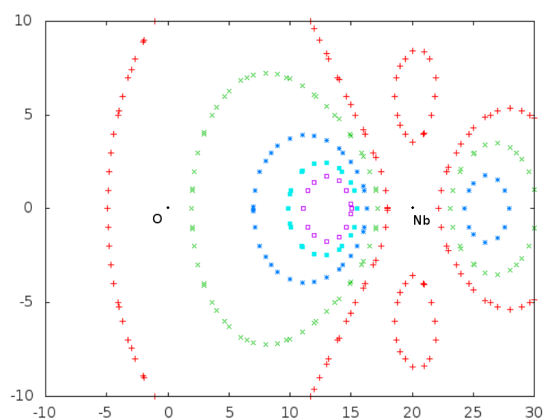
а) реальная



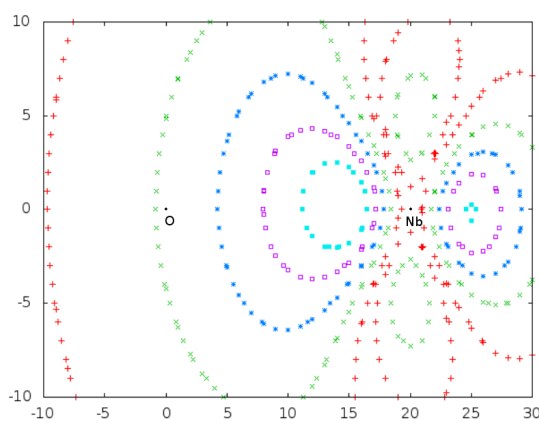
б) идеальная

Рис. 3.2. Графики постоянной плотности атомной орбитали  $Nb$ , соответствующей  $\sigma$ -связи  $O_1-Nb$ 

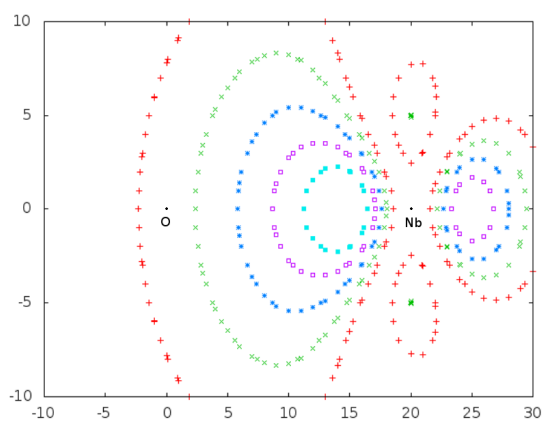
а) реальная



б) идеальная

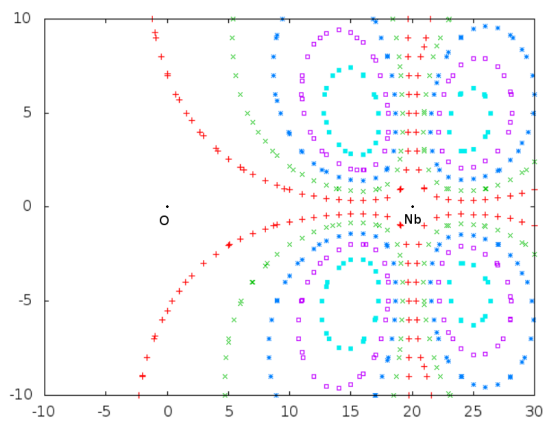
Рис. 3.3. Графики постоянной плотности атомной орбитали  $Nb$ , соответствующей  $\sigma$ -связи  $O_2-Nb$ 

а) реальная

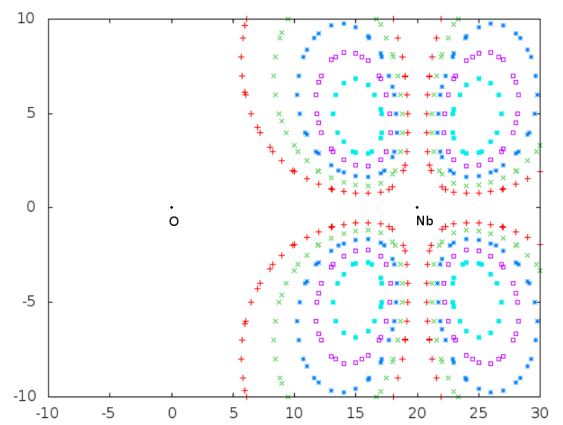


б) идеальная

Рис. 3.4. Графики постоянной плотности атомной орбитали  $Nb$ , соответствующей  $\sigma$ -связи  $O_3-Nb$



а) реальная



б) идеальная

Рис. 3.5. Графики постоянной плотности атомной орбитали  $Nb$ , соответствующей  $\pi$ -связи  $O_1-Nb$

## Заключение

Кристалл  $CaNb_2O_6$  можно рассматривать с помощью 6 строительных блоков, каждый из которых состоит из одного кислорода и трёх дробных катионов.

Был рассмотрен стехиометрический кластер в поле потенциала внедрения, содержащий все атомы элементарной ячейки. Анализ решений уравнений Хартри-Фока для данного кластера показал, что на каждом строительном блоке локализовано 4 неканонические орбитали и можно приближенно рассматривать электронную плотность кластера, как объединение электронных плотностей отдельных строительных блоков. Также было показано, что в блоке типа  $O_1$  имеется три направленные на ниобий орбитали ( $1\sigma, 2\pi$ ) и одна ненаправленная орбиталь. В блоке типа  $O_2$  имеются две  $\sigma$  орбитали, направленные на ниобии, и две ненаправленные орбитали. В блоке типа  $O_3$  имеются три  $\sigma$  орбитали, направленные на ниобии, и одна ненаправленная орбиталь. Орбитали, направленные на  $Ca$ , не были обнаружены ни в одном из блоков.

## Список литературы

1. A.A.Kaminskii, J.Dong, H.J.Eichler et al. 2009. Vol. 6.
2. Naidu S. A., Boudin S., Varadaraju U. V., Raveaua B. 2012. Vol. 22.
3. Ringwood A., Kesson S., N.G.Ware, A.Major W. . 1979. Vol. 278.
4. Cho I.-S., Bae S. T., Kim D. H., Hong K. S. 2010. Vol. 35.
5. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136, no. 864.
6. Kohn W., Sham L. // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 140, no. 1133.
7. Blochl P. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, no. 17953.
8. J.C.Phillips, L.Kleinman // Phys. Rev. 1959.
9. A.Warshel, M.Levitt // Mol. Biol. 1976.
10. Z.Barandiaran, L.Seijo // J.Chem.Phys. 1988. Vol. 89, no. 5739.
11. P.Deak // Phys.Stat.Sol.(b). 2000. Vol. 9, no. 217.
12. F.F.Manby, M.Stella, J.D.Goodpaster, T.F.Miller // J.Chem.Theory Comput. 2012. Vol. 8, no. 2564.
13. I.V.Abarenkov, M.A.Boyko // Int.J.Quantum Chem. 2016. Vol. 116, no. 211.
14. Cummings J. P., Simonsen S. H. // THE AMERICAN MINERALOGIST. 1970.
15. E.Madelung // Phys. Z. 1918.
16. P.P.Ewald // Ann. Phys. 1921.
17. I.V.Abarenkov // Phys. Rev. B. 2007.